

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139005

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

C01B 13/14  
C01B 33/12  
C01G 1/02  
H01L 21/314

(21)Application number : 02-256874

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.09.1990

(72)Inventor : NAITO KATSUYUKI

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform, smooth inorg. thin film by dropping a soln. of specified metal compd. on water, effecting the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water, decreasing the area of the water surface to make a thin film and transferring the obtd. thin film on a solid substrate.

CONSTITUTION: A soln. is prepared by dissolving such a metal compd. (e.g. tetraethoxysilane) in a solvent (e.g. chloroform) that gives a water-insoluble product by the reaction with water or with a compd. dissolved in water. After this soln. is dropped on water to effect the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water (e.g. ammonia), the surface area of the water is reduced by Langmuir-Blodgett method to form a thin film of 0.5-50nm thickness. Then, a solid substrate maintained horizontally is calmly brought into contact with the water surface to transfer the thin film on the substrate, which is then heat-treated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑧ 公開特許公報(A) 平4-139005

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 平成4年(1992)5月13日

C 01 B 13/14  
23/12  
C 01 G 1/02  
H 01 L 21/314Z 2104-4G  
C 6871-4G  
Z 7158-4G  
8518-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 無機薄膜の製造方法

⑭ 特 願 平2-256874

⑮ 出 願 平2(1990)8月28日

⑯ 発 明 者 内 藤 勝 之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

⑰ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑱ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 無機薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を基板上に滴下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、次いで該基板の固着を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることを特徴とする無機薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、各種電気素子に用いられる無機化合物薄膜を製造する方法に関する。

## 〔従来の技術〕

最近、100nm以下の膜厚を有する無機薄膜が注目されている。その中で主流を占めている無機化合物の薄膜は、例えば酸化

亜鉛や酸化アルミニウムは、種々の素子の絶縁膜やコンデンサの誘電体薄膜として使用されている。また、酸化スズや酸化インジウムのように透明導電性膜としても用いられている。さらに最近では、無機物超導薄膜も得られている。

これらの金属化合物薄膜の製造方法としては、原料となる金属の表面に形成する場合には、熱酸化や湿気酸化又は空気中での自然酸化などを利用するものがある。また、基板上に金属化合物を形成する方法としては真空スパッタ法やCVD法が用いられる。

しかし、これらの方法を用いた場合、均一に滑らかな薄膜を任意の基板上に形成することは一般に困難である。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

この発明はかかる事情に起因してなされたものであって、均一で滑らかな無機超薄膜を任意の基板上に形成することができる無機薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 特開平4-139005 (2)

## 【発明の構成】

(課題を解決するための手段)

この発明に係る無膜厚膜の製造方法は、水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に滴下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、次いで該水面の面積を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることを特徴とする。

本発明者は、基板によらず均一で滑らかな無膜厚膜を得るために種々検討を重ねた結果、有機物の超薄膜を形成する技術として用いられているラングミュア・ブロッサム法を応用することで、この目的が達成されることを見出した。この発明はこのような知見に基づいてなされたものである。このラングミュア・ブロッサム法による有機膜(LB膜)は、近時、半導体、金属などの任意の基板上に形成されて絶縁膜や導電膜として用いられつつある。このような試みは、例えば、シン・フリッド・フィルムズ誌、第99巻、

溶解した化合物とを反応させる。この際に用いられる金属化合物としては、溶媒に可溶で、かつ水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与えるものであればどのようなものでもよいが、好ましくは塩素のハロゲン超導体若しくはアルコキシ超導体、アルミニウムのハロゲン超導体若しくはアルキル超導体、インジウムのハロゲン超導体若しくはアルキル超導体若しくはアルコキシ超導体である。溶液を形成する際の溶媒としてはどのようなものでもよいが、水面に展開した際に油膜を作らずに薄く広がるものが好ましく、例えば、エタノール、シクロヘキサノン、クロロホルム、ベンゼンなどが好適である。また、水中に溶解する化合物としては、用いる金属化合物と反応して非水溶性の生成物をつくるものであればどのようなものでもよい。

次に、上記溶液が滴下された水面の面積を減少させることにより無膜厚膜を形成する。この段階の面積の減少方法としては種々の方法が適用できるが、通常のラングミュア・ブロッサム法のよ

うに水の表面張力を測定しながら行う方法が最も好ましい。

さらに、このようにして形成した無膜厚膜を固体基板上に移し取る。この際の方法は特に限定されないが、一般に水平付着法と呼ばれる方法を採用することができる。この方法においては、固体基板をほぼ水平に保ち、水面に静かに触れて膜を該固体基板に付着させる。これにより、乱れることなく、水面上の薄膜が固体基板上に移し取られる。

なお、固体基板上に形成された無膜厚膜については、製造安定性の観点から適宜の条件で熱処理することが好ましい。

(作 用)

水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に滴下すると、水の大きな表面張力のために該溶液は水面上に薄く広がる。そして、該金属化合物はその下層に存在する水又は水中に溶解した化合物と反応し、非水溶性の生成

物を形成する。そして、油液形成は用いられた油液は水中に溶解するか又は飛出し、結果として水面上には無機生成物の無機膜が形成される。その厚さは、用いる金属化合物、溶媒、油液の濃度、水中の溶解物等により異なるが、0.5~50nm程度の厚さとなる。また、本発明に係る方法では水面上に形成された無機膜が水面上の面積を減少させることにより圧縮するので、膜は飽和化し、均一で滑らかなものとなる。さらに、このようにして水面上に形成された膜を固体基板上に移しとるので、基板によらず均一で滑らかな無機膜を形成することができる。

#### (実施例)

以下、この発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

テトラエチルシリランをクロロホルムに溶かし、1mg/mlの懸濁液を調製した。水温18℃のLBトラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機膜を形成した。この膜を表面圧15dyne/cmになるまで圧縮した後、金箔

の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機膜を1層基板上に転写させた。同様の操作を繰り返して合計3層の膜を転写させた。その後、このようにして基板上に形成された膜を350℃で4時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約15nmの厚さの酸化アルミニウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実施例4

トリエチルアルミニウムをベンゼンに溶かし、1mg/mlの懸濁液を調製した。水温18℃のLBトラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機膜を形成した。この膜を表面圧10dyne/cmになるまで圧縮した後、金の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機膜を1層基板上に転写させた。同様の操作を繰り返して合計3層の膜を転写させた。その後、このようにして基板上に形成

#### 特許平4-139005 (3)

で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機膜を1層基板上に転写させた。同様の操作を繰り返して合計3層の膜を転写させた。その後、このようにして基板上に形成された膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約10nmの厚さの酸化アルミニウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実施例2

テトラクロロシランを用いることを除いて実施例1と同様の操作を行ったところ、膜厚40nmの均一な酸化硅素が形成された。

#### 実施例3

テトラクロロシランをクロロホルムに溶かし、1mg/mlの懸濁液を調製した。水温18℃のLBトラフのアセトニク水の水面上にこの懸濁液を滴下し、無機膜を形成した。この膜を表面圧15dyne/cmになるまで圧縮した後、金

箔の膜を150℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約10nmの厚さの酸化アルミニウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実施例5

トリエチルインジウムをベンゼンに溶かし、1mg/mlの懸濁液を調製した。水温18℃のLBトラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機膜を形成した。この膜を表面圧10dyne/cmになるまで圧縮した後、金の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機膜を1層基板上に転写させた。同様の操作を繰り返して合計3層の膜を転写させた。その後、このようにして基板上に形成された膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約20nmの厚さの酸化インジウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により

特開平4-189005 (4)

任意の基板上に形成することができる無機薄膜の製造方法が提供される。

この薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

## 実施例6

トリクロロインジウムを水に溶かし、1mg/mlの濃度溶液を調製した。水浴18℃での15分間のアンモニア水の水面上にこの濃度溶液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を真空圧10mmHg/10mmになるまで圧縮した後、金の顕微鏡で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水浴に浸漬させ、この無機薄膜を1層基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を形成させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリブソメトリーによって測定した結果、約10nmの厚さの酸化インジウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

## 【発明の効果】

この発明によれば、均一かつ滑らかな無機薄膜を

出願人代理人 弁護士 錦江式所

BEST AVAILABLE COPY